

003650404

WPI Acc No: 1983-10398K/198305

XRAM Acc No: C83-010179

XRPX Acc No: N83-019642

Electrophotographic photoreceptor - contg. triaryl amine deriv. as carrier transfer substance, has improved heat and light stability
Patent Assignee: KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD (KONS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 57195254	A	19821130			198305	B

Priority Applications (No Type Date): JP 8180442 A 19810526

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 57195254	A		9		

Abstract (Basic): JP 57195254 A

Separate-function type photoreceptor for electrophotography comprises (a) a photosensitive layer composed of a combination of carrier-generating substance (e.g., inorganic photoconductive material such as CdS, selenium alloy, etc.) and carrier-transfer substance on (b) a conductive supporting base. The improvement consists in that the photosensitive layer contains at least one amine deriv. of formula N(Ar)3 (I) as the carrier-transfer substance.

The photosensitive layer is pref. composed of (a.1) carrier-generating layer and (a.2) carrier-transfer layer. In (I) each Ar is an (un)satud. aromatic hydrocarbon- or heterocyclic gp.

The amine deriv. (I) e.g., triphenylamine) exhibits excellent compatibility with the binder resin, combined with improved stability to heat and light. The photosensitive layer contg. (I) in conjunction with selenium, etc., offers improved film strength and durability.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑪ 公開特許公報 (A)

昭57-195254

⑤ Int. Cl. ³	識別記号	⑨ 庁内整理番号	⑩ 公開 昭和57年(1982)11月30日
G 03 G 5/06	1 0 2	6773-2H	
5/04	1 1 5	6773-2H	発明の数 1
5/06	1 0 3	6773-2H	審査請求 未請求
C 07 C 87/50		7118-4H	
93/14		6956-4H	

(全 9 頁)

④ 電子写真感光体

④ 発明者 後藤聰

日野市さくら町1番地小西六写

真工業株式会社内

② 特願 昭56-80442

④ 出願 昭56(1981)5月26日

④ 発明者 木下昭

東京都新宿区西新宿1丁目26番

日野市さくら町1番地小西六写

2号

真工業株式会社内

④ 代理人 桑原義美

明細書

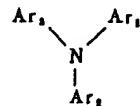
1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

(1) キャリア発生物質とキャリア輸送物質とを組み合わせて成る感光層を導電性支持体上に有する機能分離型電子写真感光体において、キャリア輸送物質として下記一般式で示されるアミン誘導体を含有することを特徴とする電子写真感光体。

一般式



[式中 Ar_1 、 Ar_2 および Ar_3 は置換・未置換の芳香族炭素環基および置換・未置換の芳香族複素環基を表わす。]

(2) 前記感光層が、キャリア発生物質を含有するキャリア発生層とキャリア輸送物質を含有するキャリア輸送層との積層体で構成されている特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真感光体に関し、更に詳しくは、有機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する新規な電子写真感光体に関する。

従来電子写真感光体としては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電体を主成分として含有する感光層を有するものが広く知られている。しかしこれらは、熱安定性、耐久性等の特性上必ずしも満足し得るものではなく、あるいは更に毒性のために製造上、取扱い上にも問題がある。

一方、有機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する電子写真感光体は、製造が比較的容易であること、安価であること、取り扱いが容易であること、また一般にセレン感光体等に比べて熱安定性が優れていることなどの多くの利点を有し、近年多くの注目を集めている。斯かる有機光導電性化合物としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールが最もよく知られており、これと、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン等のルイス酸とから

形成される電荷移動錯体を主成分とする感光層を有する電子写真感光体が既に実用化されている。また一方、キャリア発生機能と、キャリア輸送機能とをそれぞれ別個の物質により分担させるようにした複層タイプあるいは分散タイプの機能分離型感光層を有する電子写真感光体が知られており、例えば無定形セレン薄層から成るキャリア発生層と、ポリ-N-ビニルカルバゾールから成るキャリア輸送層とを組合わせた感光層を有する電子写真感光体が実用化されている。

しかしながら、ポリ-N-ビニルカルバゾールは可塑性に欠けるものであるため、その被膜は固くて脆く、ひび割れや膜剥離を起こし易く、従ってこれによる電子写真感光体は耐久性が劣ったものとなり、又この欠点を改善するために可塑剤を添加すると、電子写真プロセスに供したときの残留電位が大きく、繰り返し使用するに従いその残留電位が蓄積されて次第に複写画像にカブリが生ずるようになる欠点を有する。

また低分子量の有機光導電性化合物は一般に被

- 3 -

的に好ましい特性を有する有機光導電性化合物は未だ見出されていないのが実情である。

本発明の目的は、結着剤に対する相溶性に優れ、熱及び光に対して安定で且つキャリア輸送能に優れた有機光導電性化合物より成るキャリア輸送物質を有する電子写真感光体を提供することにある。

本発明の他の目的は、被膜強度が大きく、繰り返し使用における安定性の優れた光導電層を有する電子写真感光体を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、高感度にして残留電位の少ない電子写真感光体を提供することにある。

本発明者らは、以上の目的を達成すべく既往研究の結果、特定のアミン誘導体をキャリア輸送物質として用いることにより、その目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成したものである。

前記の目的は、下記一般式で示されるアミン誘導体をキャリア輸送物質として含有する感光層を導電性支持体上に設けることによって達成される。

以下省略

膜形成能を有さぬため、任意の結着剤と併用され、従って用いる結着剤の種類、組成比等を選択することにより、被膜の物性、或いは電子写真特性をある程度制御することができる点では好ましいものであるが、結着剤に対して高い相溶性を有する有機光導電性化合物の種類は限られており、現実に電子写真感光体の感光層の構成に用い得るものは多くないのが実情である。

例えば米国特許第3,189,447号明細書に記載されている2,5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールは、電子写真感光体の感光層の材質として通常好ましく用いられる結着剤に対する相溶性が低いものであるため、例えばポリエステル、ポリカーボネートなどの結着剤と、好ましい電子写真特性を得るために必要とされる割合で混合して感光層を形成せしめると、温度50°C以上でオキサジアゾールの結晶が析出するようになり、電荷保持力及び感度等の電子写真特性が低下する欠点を有する。

このように電子写真感光体を作製する上で実用

- 4 -

一般式



[式中 Ar_1 、 Ar_2 および Ar_3 は置換・未置換の芳香族環基および、置換・未置換の芳香族複素環基を表す。]

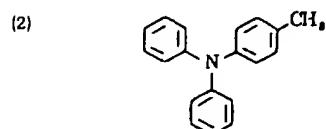
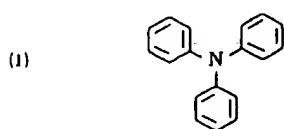
なお Ar_1 、 Ar_2 および Ar_3 としては、例えばハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、置換・未置換のアルキル基、置換あるいは未置換のアルコキシ基、置換あるいは未置換のアリール基、置換あるいは未置換のアリールオキシ基もしくは置換アミノ基などの置換基を有するフェニル基、ナフチル基、アンスラニル基、チエニル基又はフリル基等が特に有効である。

すなわち本発明においては、前記一般式で示されるアミン誘導体の優れたキャリア輸送能のみを利用し、これをキャリアの発生と輸送とをそれぞれ別個の物質で行なういわゆる機能分離型電子写真感光体のキャリア輸送物質として用いることに

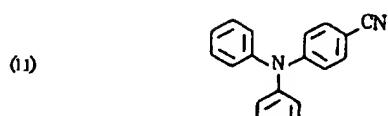
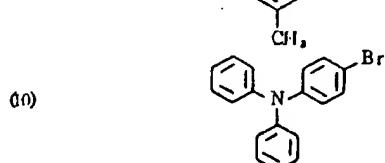
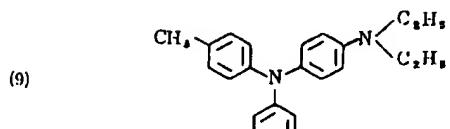
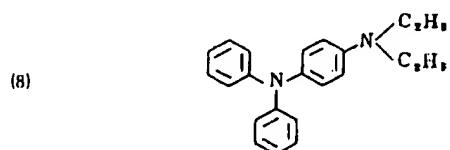
より、被膜物性に優れ、電荷保持力、感度、残留電位等の電子写真特性に優れ、熱あるいは光に対しても上述の特性が変化することなく、安定した特性を發揮し得る電子写真感光体を作成することができる。

前記一般式で示される本発明に有用なアミン誘導体の具体例としては、例えば次の構造式を有するものが挙げられるが、これによつて本発明の誘導体が限定されるものではない。

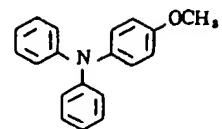
例示化合物



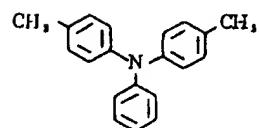
- 7 -



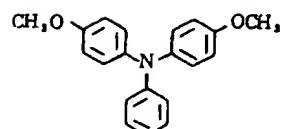
(3)



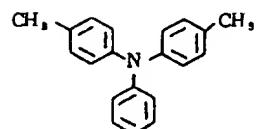
(4)



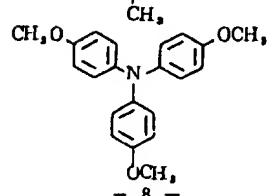
(5)



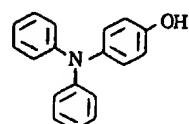
(6)



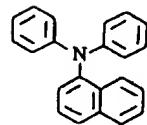
(7)



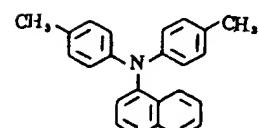
(13)



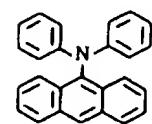
(14)



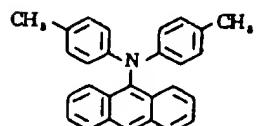
(15)



(16)



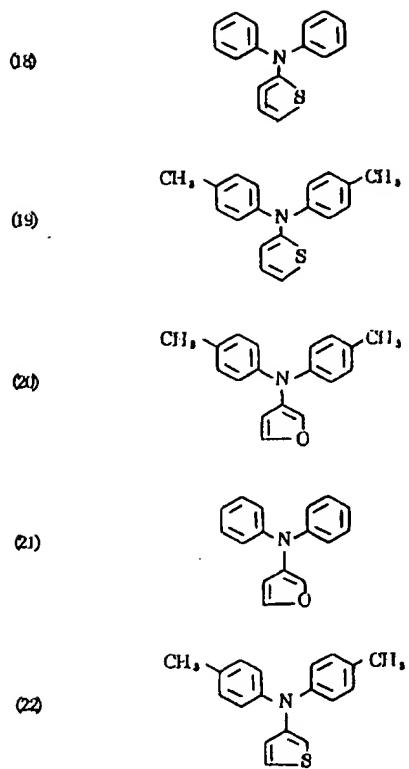
(17)



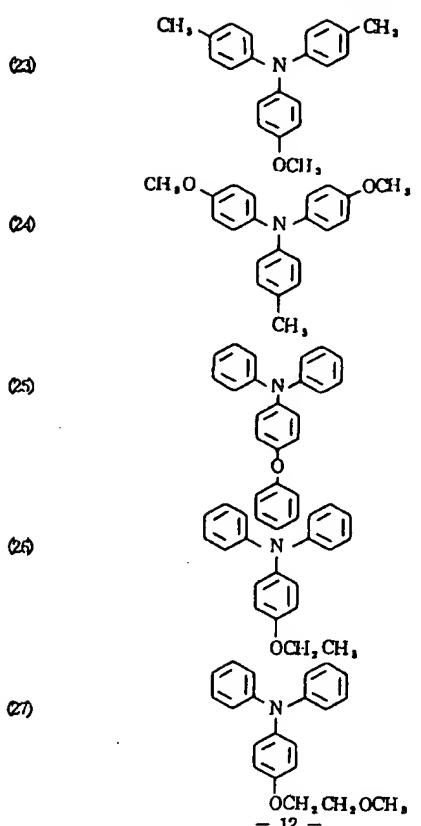
- 9 -

-331-

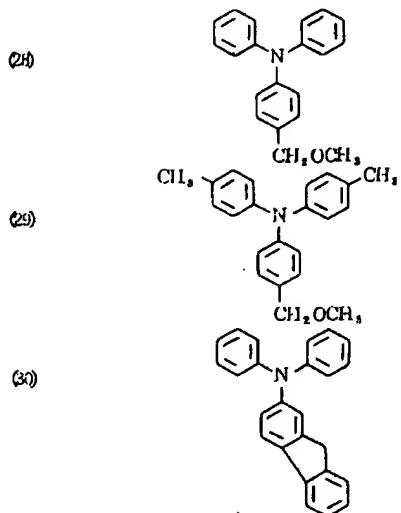
- 10 -



- 11 -



- 12 -



以上の如きアミン誘導体は公知の方法により容易に合成することができる。例えば「Organic Synthesis」JGall, vol.- 1 544に記載の如く一級アリールアミンもしくは二級アリールアミンとハロゲン化アリールとを塩基の存在下で銅を触媒として反応させることにより合成される。

次に、本発明において用いるアミン誘導体の代表的合成方法について具体的に説明する。

合成例1 (例示化合物(1)の合成)

ジフェニルアミン 8.8 g (0.05モル)、ヨードベンゼン 10.2 g (0.05モル)、無水炭酸カリウム 7.0 g、銅粉 0.5 g、ニトロベンゼン 50 mlを混合し、18時間還流した。その後ニトロベンゼンを水蒸気蒸留で留去し、反応容器中の残渣は溶媒して固形分を取り出した。これをベンゼン 50 mlに溶かし不溶物を滤過除去後、ベンゼンを留去した。残渣をエタノールで2回再結晶し、無色の結晶を得た。収量 9.4 g (77.0%) 融点 127 ~ 129 °C

合成例2: (例示化合物(5)の合成)

アニリン 9.3 g (0.1モル)、p-ヨードアニソール 46.8 g (0.2モル)、無水炭酸カリウム 30 g、銅粉 1 gとを混合し 200 °Cで10時間反応させた。その後アセトン 200 mlを加えて煮沸し熱滤過して不溶物を除去した後、シリカゲルカラムクロマトで精製した。収量 14.5 g (47.5%)

以下余白

合成例3(例示化合物(6)の合成)

p,p'-ジトリルアミン 19.7g(0.1モル)、p-ヨードトルエン 25.0g(0.115モル)、無水炭酸カリウム 15g、銅粉 4g を混合し 200℃で15時間反応させた。反応物にトルエン 300mLを加え不溶物を通過除去後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトで精製後エタノールから再結晶して無色の結晶を得た。収量 23.5g(81.3%) 溶点 115~116℃

本発明のアミン誘導体はキャリア発生物質と組み合わせて用いられる。本発明においては種々のキャリア発生物質を用いることができるが、例えば次のようなものが有効である。

- (A-1) メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーンなどのトリフェニルメタン系色素
- (A-2) エリスロシン、ローズベンガルなどのキサンテン系色素
- (A-3) メチレンブルー、メレングリーンなどのチアジン系色素
- (A-4) カブリブルー、メルドラブルーなどの

- 15 -

- (A-17) 金属性フタロシアニン、無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料
- (A-18) セレン、セレン合金
- (A-19) CdS、CdSeなどの無機光導電体

本発明のアミン誘導体は、それ自体では被膜形成能が無いため、種々の結合剤と組み合わせて、感光層が形成される。

これまで用いられる結合剤としては、任意のものを用いることができるが、疎水性で且つ誘電率が高く、電気絶縁性のフィルム形成性高分子重合体を用いるのが好ましい。このような高分子重合体としては、例えば次のようなものを挙げることができるが、勿論これらに限定されるものではない。

- (B-1) ポリカーボネート
- (B-2) ポリエステル
- (B-3) メタクリル樹脂
- (B-4) アクリル樹脂
- (B-5) ポリ塩化ビニル
- (B-6) ポリ塩化ビニリデン
- (B-7) ポリステレン

- 17 -

オキサジン系色素

- (A-5) チアシアニン、オキサシアニンなどのシアニン系色素
- (A-6) ロージメチルアミノスチリルキノリンなどのスチリル系色素
- (A-7) ベンゾピリリウム塩、ベンゾチアビリリウム塩などのピリリウム塩系色素
- (A-8) 3,3'-ジカルバゾリルメタン系色素
- (A-9) モノアゾ色素、ジスアゾ色素、トリスアゾ色素などのアゾ系色素
- (A-10) ベリレン酸無水物、ベリレン酸イミドなどのベリレン系色素
- (A-11) インジゴ、チオインジゴなどのインジゴイド系色素
- (A-12) アンスラキノン、ビレンキノンおよびフラパンスロン類などの多環キノン類
- (A-13) キナクリドン系色素
- (A-14) ピスベンズイミダゾール系色素
- (A-15) インダンスロン系色素
- (A-16) スクエアリリウム系色素

- 16 -

- (B-8) ポリビニルアセテート
- (B-9) スチレン-1-ブタジエン共重合体
- (B-10) 塩化ビニリデン-1-アクリロニトリル共重合体
- (B-11) 塩化ビニル-酛酸ビニル共重合体
- (B-12) 塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体
- (B-13) シリコン樹脂
- (B-14) シリコン-1-アルキッド樹脂
- (B-15) フェノール-ホルムアルデヒド樹脂
- (B-16) スチレン-1-アルキッド樹脂

これらの結合剤は、単独あるいは2種以上混合作用して用いられる。

本発明の感光体は、第1図および第2図に示すように導電性支持体1上に、キャリア発生物質を主成分とするキャリア発生層2と、本発明のアミン誘導体をキャリア輸送物質の主成分として含有するキャリア輸送層3との積層体より成る感光層4を設ける。第3図および第4図に示すようにこの感光層4は、導電性支持体1上に設けた中間層

- 18 -

5を介して設けててもよい。このように感光層4を二層構成としたときに最も優れた電子写真特性を有する感光体が得られる。又、本発明においては、第5図および第6図に示すように前記キャリア輸送物質を主成分とする層6中に、微粒子状のキャリア発生物質7を分散して成る感光層4を、導電性支持体上に直接、あるいは中間層5を介して設けててもよい。

ここで感光層4を二層構成としたときにキャリア発生物質2とキャリア輸送層3のいずれを上層とするかは、導電性を正、負のいずれに適ぶかによって決定される。即ち負導電で用いる場合は、キャリア輸送層3を上層とするのが有利であり、これは当該キャリア輸送層中の本発明のアミン誘導体が、正孔に対して高い輸送能を有する物質であるからである。

また、二層構成の感光層4を構成するキャリア発生物質2は、導電性支持体1、もしくはキャリア輸送層3上に直接、あるいは必要に応じて接着層もしくは、バリヤー層などの中間層を設けた上に

- 19 -

部以下の範囲で用いることが好ましい。またキャリア発生物質2を粘着剤による分散型のものとして構成する場合には、同キャリア発生物質1重量部に対して粘着剤を5重量部以下の範囲で用いることが好ましい。

尚本発明電子写真感光体の構成に用いられる導電性支持体1としては金属板、又は例えば導電性ポリマー、酸化インジウム等の導電性化合物、若しくは例えばアルミニウム、パラジウム、金等の金属薄層を塗布、蒸着或いはラミネートして導電性化を達成した紙、プラスチックフィルムなどが用いられる。接着層或いはバリヤー層などの中間層5としては、前記粘着剤として用いられる高分子重合体の他、セラチン、カゼイン、澱粉、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの有機質高分子物質または酸化アルミニウムなどが用いられる。

本発明電子写真感光体は以上のような構成であって、後述する実施例からも明らかのように、帶

次の方法によって形成することができる。

(C-1) 真空蒸着法

(C-2) キャリア発生物質を適当な溶媒に溶解し、塗布する方法

(C-3) キャリア発生物質をボールミル、ホモミキサー、サンドミル、コロイドミル等によって分散媒中で、微粒子状とし、必要に応じて粘着剤と混合分散して得られる分散液を塗布する方法

このようにして形成されるキャリア発生物質2の厚さは0.01~5ミクロンであることが好ましく、更に好ましくは0.05~3ミクロンである。

又キャリア輸送層3の厚さは必要に応じて変更し得るが、通常5~30ミクロンであることが好ましい。このキャリア輸送層3における組成割合は、既述のアミン誘導体を主成分とするキャリア輸送物質1重量部に対して粘着剤を0.8~10重量部とすることが好ましいが、微粉状のキャリア発生物質を分散せしめた感光層4を形成する場合は、キャリア発生物質1重量部に対して粘着剤を5重量

- 20 -

部以下の範囲で用いることが好ましい。またキャリア発生物質2を粘着剤による分散型のものとして構成する場合には、同キャリア発生物質1重量部に対して粘着剤を5重量部以下の範囲で用いることが好ましい。

以下本発明の実施例を具体的に説明するがこれにより本発明の実施態様が限定されるものではない。

実施例1

ポリエスチルフィルム上にアルミニウム箔をラミネートして成る導電性支持体上にセレンを蒸着して、厚さ0.5ミクロンのキャリア発生物質を形成させた。その上に、例示化合物(I)6重量部と、ボリカーボネート「パンライトL-1250」(帝人化成社製)10重量部とを、1,2-ジクロロエタン90重量部中に溶解し、この溶液を乾燥後の膜厚が11ミクロンになるように塗布してキャリア輸送層を形成し、もって本発明の電子写真感光体を作成した。

この電子写真感光体について、静電複写紙試験装置「SP-428型」(川口電気製作所製)を用いてダイナミック方式で電子写真特性を測定した。すなわち前記感光体の感光層表面を帯電圧-6.0

- 21 -

-334-

- 22 -

特開昭57-195254(7)

kvで5秒間搭載せしめた時の表面電位VA、次いでタンクステンランプの光を感光体表面における照度が35 luxになるようにして照射し、表面電位VAを半分に減衰させるのに要する露光量(半減露光量)ER (lux·sec)並びに30 lux·secの露光量で照射した後の表面電位(残留電位)VRをそれぞれ求めた。

結果は第1表に示す通りである。

第 1 表

VA (V)	- 985
ER (lux · sec)	8.1
VR (V)	0

この表から明らかなように、十分な電荷の保持能力を有し、照度が高く且つ残留電位が僅少であるなど電子写真性能が優れている。

実施例 2

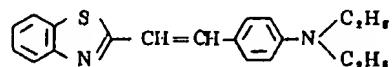
ポリエステルフィルム上にアルミニウム箔をラミネートした導電性支持体上に塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体「エスレック

- 23 -

ストが高く、且つ階調性に優れた複写画像が得られた。さらにこれを1000回繰りかえして複写したが、1000回目も初期と同様の鮮明な複写画像が得られた。

比較例 1

キャリア輸送物質として、下記構造式を有する化合物を用いた他は実施例2と同様にして比較用感光体を作成した。



この感光体を用いて実施例2におけると同様の測定を行なった。結果は第3表に示す通りである。

第 3 表

VA (V)	- 576
ER (lux · sec)	5.3
VR (V)	- 53

実施例2の本発明の電子写真感光体に比べ著しく低照度であり、残留電位VRも高かった。

- 25 -

MF-10」(積水化学社製)より成る厚さ0.05ミクロンの中間層を設け、その上にジプロモアンスアンスロン「モノライトレッド2Y」(C.I. 4659300 ICI社製)を蒸着して厚さ0.5ミクロンのキャリア発生層を形成し、例示化合物(6)6重量部とポリカーボネート「パンライトL-1250」(帝人化成社製)10重量部とを1.2-ジクロロエタン90重量部中に溶解した溶液を乾燥後の膜厚が11ミクロンになるように塗布してキャリア輸送層を形成し本発明の電子写真感光体を作成した。

この感光体について実施例1と同様の測定を行なった。結果は第2表に示す通りである。

第 2 表

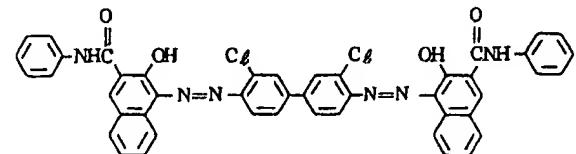
VA (V)	- 722
ER (lux · sec)	3.6
VR (V)	0

またこの感光体を電子写真複写機「ユーピックス2000R」(小西六写真工業製)に蒸着し、画像の複写を行なったところ、原画に忠実でコントラ

- 24 -

実施例 3

実施例2で用いた中間層を設けた導電性支持体上に、下記構造式



で表わされるビスアゾ顔料1重量部を、エチレンジアミンと、n-ブチルアミンとテトラヒドロフランとを1.2対1.0対2.2の割合で混合した混合液140重量部中に溶解し、この溶液を乾燥後の付着層が0.2g/m²となるように塗布してキャリア発生層を形成し、次いで、例示化合物(4)6重量部と、メタクリル樹脂「アクリベット」(三菱レーヨン社製)10重量部とを1.2-ジクロロエタン90重量部中に溶解した溶液を乾燥後の膜厚が12ミクロンになるように塗布してキャリア輸送層を形成し本発明の電子写真感光体を作成した。この感光体について実施例1におけると同様の測定を行なった。

- 26 -

V A (V)	- 865
E 4 (lux · sec)	7.2
V R (V)	- 5

実施例 5

実施例 2 で用いた中間層を設けた導電性支持体上に N,N-ジメチルペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミド「バリオゲンマールーン 3920」(C.I. # 71130 BASF 社製) を蒸着して厚さ 0.5 ミクロンのキャリア発生層を形成した。次いで例示化合物(2) 6 重量部とポリエステル「バイロン 200」(東洋紡績社製) 10 重量部とを 1,2-ジクロロエタン 90 重量部中に溶解し、この溶液を乾燥後の膜厚が 11 ミクロンになるように塗布してキャリア輸送層を形成し本発明の電子写真感光体を作成した。

この感光体について実施例 1 におけると同様の測定を行なった。結果は第 5 表に示す通りである。

- 27 -

た。

この感光体について実施例 1 と同様の測定を行なった。結果は第 6 表に示すとおりである。

第 6 表

V A (V)	- 825
E 4 (lux · sec)	4.3
V R (V)	0

実施例 6 ~ 9

キャリア輸送層の形成において例示化合物(6)の代わりに例示化合物(5)、(8)、(14)、(19)をそれぞれ用いた他は実施例 2 と同様にして、本発明の電子写真感光体を作成した。その各々について、実施例 1 におけると同様にして半減露光量 E 4 を測定した。結果は第 7 表に示すとおりである。

以下省略

- 28 -

第 7 表

	キャリアアミン化合物	E 4 (lux · sec)
実施例 6	例示化合物 (5)	3.2
実施例 7	例示化合物 (8)	3.5
実施例 8	例示化合物 (14)	4.8
実施例 9	例示化合物 (19)	3.4

以上本発明の実施例及び比較例を対比したとき本発明の実施例の感光体はいずれも比較例に記載の感光体に比して高感度であり、かつ残留露量が僅少であり、優れた電子写真性能を示すことがわかる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 ~ 第 6 図はそれぞれ本発明の電子写真感光体の機械的構成例について示す断面図を表す。

- 1 ……導電性支持体
- 2 ……キャリア発生層
- 3 ……キャリア輸送層
- 4 ……感光層
- 5 ……中間層
- 6 ……キャリア輸送物質を含有する層
- 7 ……キャリア発生物質

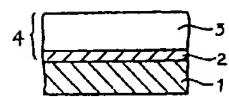
- 29 -

-336-

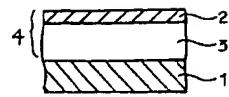
- 30 -

特開昭57-195254(9)

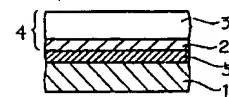
第1図



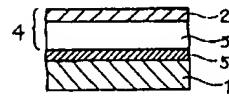
第2図



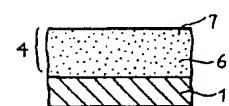
第3図



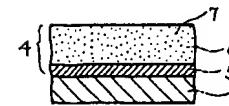
第4図



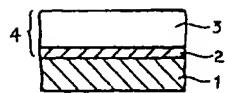
第5図



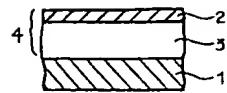
第6図



第1図

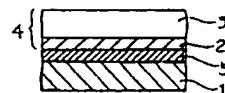


第2図

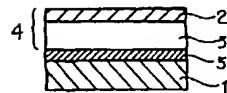


特開昭57-195254(9)

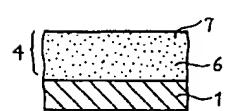
第3図



第4図



第5図



第6図

